



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02127603. X

[43] 公开日 2004 年 2 月 11 日

[11] 公开号 CN 1474476A

[22] 申请日 2002.8.5 [21] 申请号 02127603. X

[71] 申请人 三井化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 桧原昭男 石田达丽 平野千穗  
林刚史

[74] 专利代理机构 北京银龙专利代理有限公司

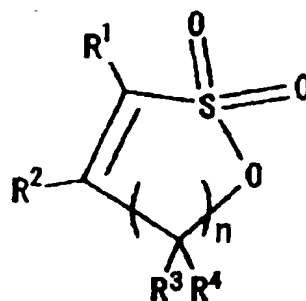
代理人 熊志诚

权利要求书 3 页 说明书 24 页

[54] 发明名称 电解液用添加剂,使用该添加剂的非水电解液及二次电池

## [57] 摘要

本发明的目的在于提供可抑制负极上溶剂的分解反应,抑制高温保存时电池容量降低、气体的发生以及抑制电池的负荷特性劣化的电解液,提供可赋予电池优异的负荷特性及低温特性的非水电解液,提供含有这种非水电解液的二次电池以及提供该电解液用添加剂。本发明的特征是含有不饱和磺内酯的非水电解液和使用这种电解液的二次电池以及由相同化合物组成的电解液用添加剂。下述式(1)的化合物是不饱和磺内酯的最佳例子。(其中,  $R^1 - R^4$  为氢原子, 氟原子, 或者也可以是具有 1-12 个碳原子的含氟烷基,  $n$  为 0-3 的整数)。

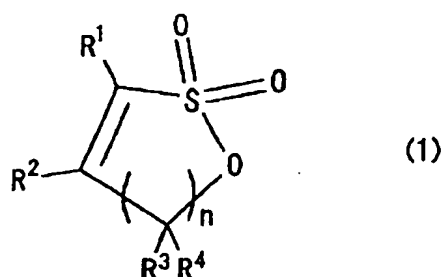


(1)

ISSN 1008-4274

1. 一种由不饱和磺内酯组成的电解液用添加剂。

2. 根据权利要求1所述的电解液用添加剂, 其特征在于: 不饱和磺内酯是由下述一般式(1)表示的化合物

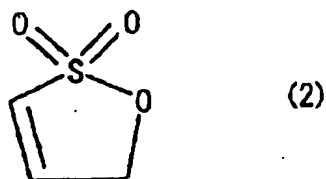


其中,  $R^1-R^4$  为氢原子, 氟原子, 或者也可以是具有1—12个碳原子的含氟烷基,  $n$  为0—3的整数。

3. 根据权利要求2所述的电解液用添加剂, 其特征在于: 上述一般式(1)中的  $R^1-R^4$  都是氢原子。

4. 根据权利要求2所述的电解液用添加剂, 其特征在于: 上述一般式(1)中的  $n$  为1。

5. 根据权利要求1所述的电解液用添加剂, 其特征在于: 不饱和磺内酯是用下述式(2)表示的1, 3—丙烯磺内酯。



6. 一种含有不饱和磺内酯的非水电解液。

7. 根据权利要求6所述的非水电解液, 其特征在于: 不饱和磺内酯是用上述一般式(1)表示的化合物。

8. 根据权利要求7所述的非水电解液, 其特征在于: 上述一般式(1)中的  $R^1-R^4$  都是氢原子。

9. 根据权利要求7所述的非水电解液, 其特征在于: 上述一般式(1)中的  $n$  为1。

10. 根据权利要求 1 所述的非水电解液, 其特征在于: 上述不饱和磺内酯是用上述式 (2)

表示的 1, 3-丙烯磺内酯。

11. 根据权利要求 6-10 中任何一项所述的非水电解液, 其特征在于: 上述不饱和磺内

酯的添加量相对于非水电解液总量为 0.001 重量%—10 重量%。

12. 根据权利要求 6-11 中任何一项所述的非水电解液, 其特征在于: 除上述不饱和磺

内酯外, 还含有非水溶剂和电解质。

13. 根据权利要求 12 所述的非水电解液, 其特征在于: 非水溶剂含有环状的非质子性

溶剂和/或链状的非质子性溶剂。

14. 根据权利要求 13 所述的非水电解液, 其特征在于: 环状的非质子性溶剂为环状碳酸酯, 环状羧酸酯, 环状砜或它们的混合物。

15. 根据权利要求 14 所述的非水电解液, 其特征在于: 环状的非质子性溶剂为碳酸亚乙酯, 碳酸亚丙酯, 碳酸亚丁酯,  $\gamma$ -丁内酯, 环丁酯或者它们的混合物。

16. 根据权利要求 14 所述的非水电解液, 其特征在于: 环状的非质子性溶剂是  $\gamma$ -丁内酯或者  $\gamma$ -丁内酯和由碳酸亚乙酯, 碳酸亚丙酯, 碳酸亚丁酯, 环丁砜和甲基环丁砜中选择的至少一种的混合物。

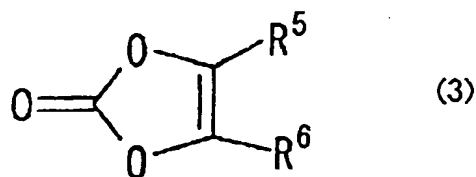
17. 根据权利要求 13-16 中任何一项所述的非水电解液, 其特征在于: 链状的非质子性溶剂是链状碳酸酯, 链状酯或它们的混合物。

18. 根据权利要求 17 所述的非水电解液, 其特征在于: 链状的非质子性溶剂是碳酸二甲酯, 碳酸二乙酯, 碳酸甲基乙基酯, 碳酸甲基丙基酯的任何一种或者它们的混合物。

19. 根据权利要求 13-18 中任何一项所述的非水电解液, 其特征在于: 非水溶剂中的环状的非质子性溶剂和链状的非质子性溶剂的重量比为 15: 85—55: 45。

20. 根据权利要求 6-19 中任何一项所述的非水电解液, 其特征在于:

还含有下述一般式 (3) 表示的碳酸亚乙烯衍生物。



(其中,  $R^1-R^4$  为氢原子, 甲基、乙基或丙基)

21. 根据权利要求 20 所述的非水电解液, 其特征在于: 上述不饱和磺内酯和示于上述一般式 (3) 中的碳酸亚乙烯酯衍生物的添加比为重量比 1: 100—100: 1。

22. 根据权利要求 6-21 中任何一项所述的非水电解液, 其特征在于: 电解质为锂盐。

23. 根据权利要求 22 所述的非水电解液, 其特征在于: 锂盐是由  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}$  ( $k=1-8$  的整数),  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)})_4$  ( $k=1-8$  的整数),  $\text{LiPF}_n(\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)})_{(6-n)}$  ( $n=1-5$ ,  $k=1-8$  的整数) 中选择的至少一种。

24. 一种含有含不饱和磺内酯和  $\gamma$ -丁内酯的非水溶剂和含  $\text{LiPF}_6$  的电解质的非水电解液。

25. 一种锂二次电池, 其特征在于: 含有权利要求 1-19 中任何一项所述的非水电解液、正极和负极, 其负极含有作为负极活性物质由金属锂、含锂合金, 可与锂合金化的金属或合金, 可吸收·脱吸锂离子的氧化物, 可吸收·脱吸锂离子的过渡金属氮化物, 可吸收·脱吸锂离子的碳素材料或者它们的混合物中选择的至少一种, 其正极含有作为正极活性物质的由过渡金属氧化物, 过渡金属硫化物, 锂和过渡金属的复合氧化物, 导电性高分子材料, 碳素材料中选择的至少一种。

26. 根据权利要求 25 所述的锂二次电池, 其特征在于: 负极活性物质是可吸收·脱吸锂离子的碳素材料。

27. 根据权利要求 26 所述的锂二次电池, 其特征在于: 作为负极活性物质的可吸收·脱吸锂离子的碳素材料用 X 射线分析测定的 (002) 面的面间距离  $d(002)$  在 0.340nm 以下。

电解液用添加剂，使用该添加剂的非水电解液及二次电池技术领域

本发明涉及电解液用添加剂，使用了该添加剂的具有优良寿命特性的非水电解液及使用了该非水电解液的二次电池。本发明还涉及使用了该电解液用添加剂的具有优良寿命特性的、闪点高的、安全性优异的非水电解液以及使用了该非水电解液的二次电池。更详细地说，本发明涉及由不饱和磺内酯组成的电解液用添加剂及适用于含有该添加剂的锂二次电池的非水电解液，以及使用了该非水电解液的二次电池。

#### 背景技术

使用了非水电解液的电池，由于在高电压下还具有高能密度且储存等稳定性高，被广泛地用作民用电子设备的电源。

作为这样的电池有非水电解液二次电池，其代表为锂电池。作为其所使用的电解液，现正使用在非质子性有机溶剂中混合了锂电解质的溶液（见 Jean- Paul Gabano 编《锂电池》ACADEMIC PRESS（1983）版，该锂电解质有  $\text{LiBF}_4$ ， $\text{LiPF}_6$ ， $\text{LiClO}_4$ ， $\text{LiAsF}_6$ ， $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ， $\text{Li}_2\text{SiF}_6$  等。

作为非质子性有机溶剂的代表，公知的有碳酸酯，在特开平 4-184872 号，特开平 10-27625 号等中提出了使用碳酸亚乙酯，碳酸亚丙酯，碳酸二甲酯等各种碳酸酯化合物的方案。作为其它可使用的非质子性溶剂，多数方案为离子系溶剂。例如，可列举环状砜（特开昭 57-187878 号，特开昭 61-16478 号），链状砜（特开平 3-152879 号，特开平 8-241732 号），亚砜类（特开昭 57-141878 号，特开昭 61-16478 号），磺内酯类（特开昭 63-102173 号），亚硫酸酯类（特开昭 61-64080 号）等。另外，也有提出使用酯类（特开平 4-14769 号，特开平 4-284374 号），芳香族化合物类（特开平 4-249870 号）等。

作为现代主流的锂电池之一，可举出锂离子二次电池。该电池由可吸收，放出锂的活性物质组成的负极，由锂和过渡金属的复合氧化物组

成的正极和电解液等构成。在锂离子二次电池的负极活性物质中，使用可吸收、放出锂的碳素材料的情况为多，尤其是石墨等高结晶型碳，由于其具有放电电位平滑，真密度高而充填性良好等特性，作为现在市售的锂离子二次电池的绝大部分的负极活性物质而广泛采用。

另外，在电解液中，在碳酸亚丙酯，碳酸亚乙酯等高介电常数的碳酸酯溶剂和碳酸二乙酯，碳酸甲基乙基酯以及碳酸二甲酯等低粘度碳酸酯溶剂的混合溶剂中，使用了混合有  $\text{LiBF}_4$ ， $\text{LiPF}_6$ ， $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  以及  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$  等电解质的溶液。

然而，在使用石墨等高结晶性碳作为负极时，就必须抑制在石墨负极上产生电解液的还原分解反应。例如，在高介电常数的碳酸酯溶剂中，使用碳酸亚丙酯及 1, 2-碳酸亚丁酯的电解液在首次充电时，石墨的边缘面伴随着产生剥落的同时，溶剂产生剧烈的还原分解反应，则作为活性物质的锂离子难于进行对石墨的渗入反应。其结果，人们知道，首次的充放电效率较低，电池的能量密度也较低（见日本《电子化学协会》146（5）卷、1664-1671 页（1999 年）等）。

作为解决这项课题的试验，作为在电解液中使用的高介电常数的非水溶液，公知的方案是使用难于继续产生还原分解反应的碳酸亚乙酯，或者使用碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的混合溶剂（见日本《电子化学协会》，146（5）卷 1664-1671 页（1999 年））。另外，即使使用碳酸亚乙酯，人们发现，在负极表面仍继续产生微量的电解液的还原分解反应（见日本《电子化学协会》，147（10）卷，3628-3632 页（2000 年），日本《电子化学协会》，146（11）卷，4014-4018 页（1999 年），日本《能源》81-82 期（1999 年）8-12 页），例如，在长时间重复循环使用多次充放电时，或者在高温下贮存电池时，可以看到电池容量也降低。

因此，作为在负极上进一步抑制溶剂的还原分解反应的试验，有许多报告都是将抑制电解液的还原分解的化合物添加到电解液中。

例如，见到的报告有：通过使电解液含有碳酸亚乙烯酯以提高电池的贮存特性及循环特性（特开平 5-13088 与，特开平 6-52887 号，特开平 7-12296 号，特开平 9-347778 号），可使用能承受在石墨负极的边缘

面上产生还原分解的碳酸亚丙酯(第10次锂电池国际会议,记录文件NO: 286,特愿平10-150420号公报)等。

作为其它的例子,有添加硫系酸类的报告。例如,乙基硫酸酯(见日本《电子化学协会》146(2)卷,470-472页(1999年),第10次锂电池国际会议记录文件NO: 289,特开平11-73990号)以及SO<sub>3</sub>(见日本《电子化学协会》,143卷,L195(1996年))可作为石墨负极中的碳酸亚丙酯使用以及将磺内酯类(特开平11-162511号,特开平11-339850号,特开2000-3724号,特开2000-3725号,特开2000-123868号,特开2000-77098号),磺酸酯类(特开平9-245834号,特开平10-189041号,特开2000-133304号)作为提高循环特性的添加剂的方案。

另外,由于碳酸亚乙烯酯是在作为石墨负极用的一般溶剂碳酸亚乙酯中导入碳-碳不饱和键的构造,从而进行了许多试验,使得在上述一般的溶剂及添加剂类中含有碳-碳不饱和键以具有改良的效果。

例如,可列举具有乙烯基的环状碳酸酯(特开2000-40526号),含有双键的酸酐(特开平7-122297号),含有双键的砜类(特开平11-329494号,特开2000-294278号),导入三键的酯类、苯类、砜类(特开2000-195545号),还有含有双键的酯类(特开平11-273725号,特开平11-273724号,特开平11-273723号,特开2000-182666号)等。

这些含有碳-碳不饱和键的添加剂类,虽然可作为石墨负极中的碳酸亚丙酯使用,并对提高高温保存特性及循环特性具有一定的效果,但还未发现其效果达到超过碳酸亚乙烯酯的程度。

例如,经本发明的发明人研究,添加含有上述碳-碳不饱和键的硫系化合物的电解液,特别是在高温贮存电池的情况下,伴随着电解的自放电反而增多,没有见到所希望的效果。

如上所述,虽对各种电解液进行了研究,但含碳酸亚乙烯酯尚不能满足要求,需要一种新的电解液,它能进一步抑制在高温贮存及重复进行充放电循环时所引起的电解液的还原分解反应,进一步改善电池负荷特性的劣化及电池容量的降低。

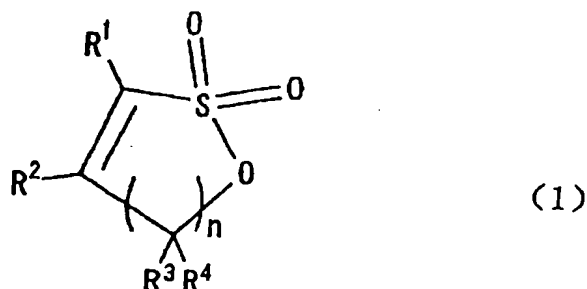
因此,本发明的发明人为了解决上述课题进行深入研究的结果完成

了本发明。通过本发明可以看到，大大抑制了高温贮存时的电解液的还原分解，其结果，自放电小，大大抑制了负荷特性及阻抗的劣化，可得到电池内的气体发生量少的电池。

#### 发明内容

本发明的目的在于提供一种满足上述要求的非水电解液，它能抑制负极上的溶剂的分解反应，即使进行高温贮存，也能抑制电池容量的降低、气体的产生以及电池负荷特性的劣化。本发明的目的还在于提供一种非水电解液，其寿命特性优良、闪点高而且安全性好。本发明的另一目的在于提供一种非水电解液，它能赋予电池优良的负荷特性及低温特性。另外，本发明的目的还在于提供赋予电解液这样的功能的电解液用添加剂，进而，本发明的目的在于提供含有该非水电解液的二次电池。

本发明提供了由不饱和磺内酯组成的电解液用添加剂。具有不饱和磺内酯以下述一般式(1)表示的化合物的电解液用添加剂是本发明的最佳形式。



此处， $R^1$ - $R^4$ 是氢原子，氟原子或具有碳原子数为1-12可含氟的烃基， $n$ 是0-3的整数。

另外，本发明提供了含有不饱和磺内酯的非水电解液。具有不饱和磺内酯以上述一般式(1)表示的化合物的非水电解液是本发明的最佳形式。

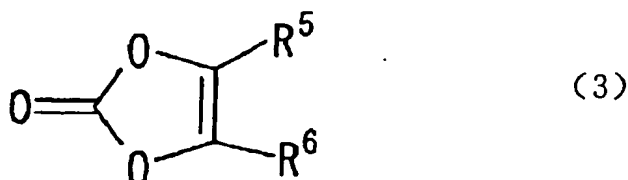
本发明提供了含有上述不饱和磺内酯，非水溶剂及电解质的非水电解液。

具有非水溶剂为环状的非质子性溶剂和/或链状的非质子性溶剂的非水电解液是本发明的最佳形式。



具有非水溶剂为  $\gamma$ -丁内酯或  $\gamma$ -丁内酯和由碳酸亚乙酯，碳酸亚丙酯，碳酸亚丁酯，环丁砜和甲基环丁砜选出的至少一种的混合物的非水电解液是本发明的最佳形式。

进而含有以下述一般式 (3) 表示的碳酸亚乙烯酯衍生物的非水电解液是本发明的最佳形式。



( $R^5$ ,  $R^6$  为氢原子, 甲基、乙基或丙基)

具有电解质为锂盐的上述非水电解液是本发明的最佳形式。

另外, 本发明提供了一种非水电解液, 它含有不饱和磺内酯和  $\gamma$ -丁内酯的非水溶剂以及含有  $\text{LiPF}_6$  的电解质。

进而, 本发明提供了一种含有正极、负极和上述非水电解液的锂二次电池。该负极含有由金属锂, 含有锂的合金, 可与锂合金化的金属或合金, 可吸收·脱吸锂离子的氧化物, 可吸收·脱吸锂离子的过渡金属的氮化物, 可吸收·脱吸锂离子的碳素材料或者由这些混合物中选择的至少一种作为负极活性物质; 该正极含有由过渡金属氧化物, 过渡金属硫化物, 锂和过渡金属的复合氧化物, 导电性高分子材料, 碳素材料中选择的至少一种作为正极活性物质。

#### 具体实施方式

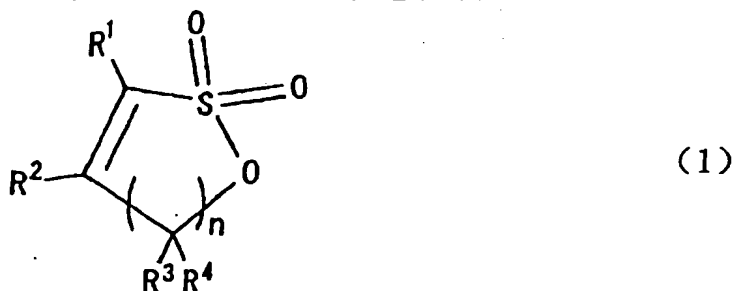
下面, 对本发明的非水电解液和使用该非水电解液的非水电解液二次电池以及电解液用添加剂予以详细说明。

本发明的非水电解液为含有不饱和磺内酯的非水电解液。本发明的最佳形式是含有不饱和磺内酯、非水溶剂和电解质的非水电解液。本发明还提供使用了该非水电解液的非水电解液二次电池, 另外, 本发明还提供了由具有特定构造的不饱和磺内酯组成的电解液添加剂。

下面, 说明不饱和磺内酯。

本发明的不饱和磺内酯是在环状磺酸酯的环内具碳-碳不饱和键的

磺内酯化合物。作为本发明的不饱和磺内酯的最佳例子，可列举用下述一般式(1)表示的具有特定构造的不饱和磺内酯。



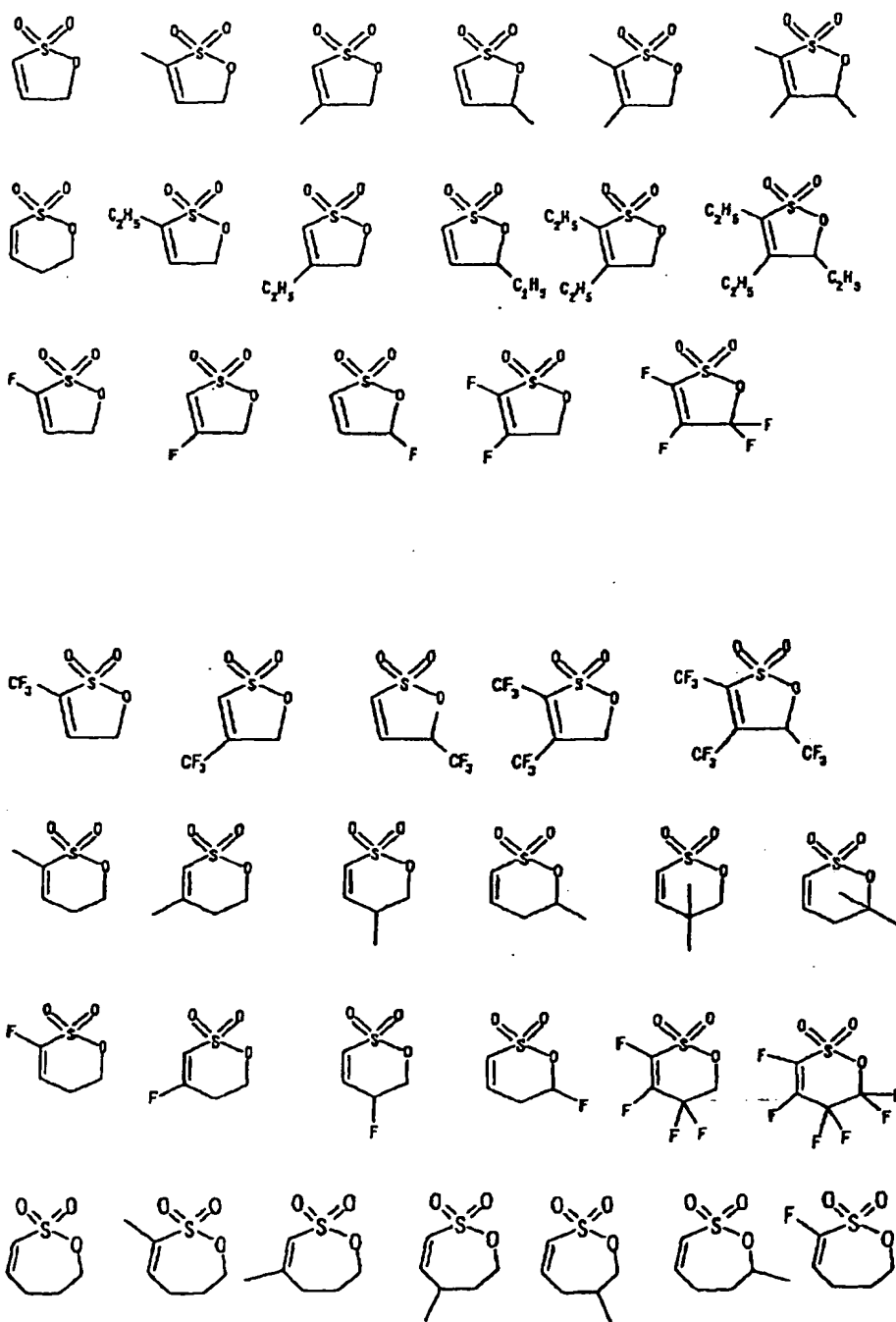
此处， $R^1$ — $R^4$ 为氢原子，氟原子或具有碳原子数为1-12的可含氟的烃基， $n$ 为0-3的整数。

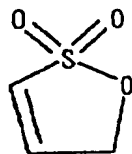
作为 $n$ ，虽然 $n=0-3$ 的无论哪种情况都有效果，但 $n=1$ 或2最好，尤以 $n=1$ 更好。

作为可以含氟的碳原子数为1-12的烃基，具体的可列举如下：甲基，乙基，乙烯基，乙炔基，丙基，异丙基，1-丙烯基，2-丙烯基，1-丙炔基，2-丙炔基，丁基，仲丁基，叔丁基，1-丁烯基，2-丁烯基，3-丁烯基，2-甲基-2-丙烯基，1-甲撑丙基，1-甲基-2-丙烯基，1, 2-二甲基乙烯基，1-丁炔基，2-丁炔基，3-丁炔基，戊基，1-甲基丁基，2-甲基丁基，3-甲基丁基，1-甲基-2-甲基丙基，2, 2-二甲基丙基，苯基，甲基苯基，乙基苯基，乙烯苯基，乙炔苯基，己基，环己基，庚基，辛基，壬基，癸基，十一烷基，十二烷基，二氟代甲基，一氟代甲基，三氟代甲基，三氟代乙基，二氟代乙基，五氟代丁基，四氟代丙基，全氟代丁基，全氟代戊基，全氟代己基，全氟代环己基，全氟代庚基，全氟代辛基，全氟代壬基，全氟代癸基，全氟代十一烷基，全氟代十二烷基，氟代苯基，二氟代苯基，三氟代苯基，全氟代苯基，三氟代甲基苯基，萘基，联苯基等。

$R^1$ — $R^4$ 的碳原子数较好的是1-12，但从在电解液中溶解性这点考虑，更好的是4以下，尤其好的是2以下。最好的为 $R^1$ — $R^4$ 这些都是氢原子。

作为本发明的用一般式(1)表示的本发明的不饱和磺内酯，具体的可列举以下的化合物。其中，最好的化合物是用下述式(2)表示的1, 3-丙烯磺内酯。





式(2)

该化合物可用以下文献记载的方法等合成。

Angew. Chem. /70, Jahrg. 1958 年/Nr, 16, 德国专利 1146870 号(1963 年), (CA, 59, 11259 (1963 年)), Can. J. Chem. 48 卷, 3704 页 (1970 年), Synlett, 1411 (1988 年), Chem. Commun, 611 (1997 年), Tetrahedron, 55 卷, 2245 页 (1999 年)。添加本发明的不饱和磺内酯的电解液抑制负极上的电解液的还原分解反应的效率很高, 从而可抑制高温贮存试验及循环试验时电池容量的降低, 抑制随着电解液分解的气体发生。另外, 虽然作用尚不清楚, 但可抑制高温贮存试验及循环试验时正极的表面阻抗的上升, 从而可抑制负载特性的恶化。本发明的不饱和磺内酯作为电解液用添加剂是有效的, 由本发明的不饱和磺内酯组成的电解液用添加剂可赋予电解液优异的特性。

本发明的不饱和磺内酯, 若添加量过少恐怕难于见到其效果, 当添加量过多时, 则有负极的表面阻抗上升的危险。因此, 本发明的不饱和磺内酯往电解液中的添加量(电解液中的含有量), 相对于电解液的总量以 0.0001 重量%-30 重量%为宜, 更好的是 0.001 重量%-10 重量%, 尤其好的是 0.1 重量%-7 重量%, 特别好的是 0.2 重量%-5 重量%。

本发明的不饱和磺内酯由于是根据在负极表面形成防止电解液的还原分解的钝态的保护膜来推断发现的效果。因而添加量可由含在电池的负极活性物质的表面积和电池中的电解液量来决定。添加量过少时, 不能形成充分的钝态保护膜, 添加量过多时, 有负极活性物质的表面阻抗过大的危险。

根据这个观点, 本发明的不饱和磺内酯的负极活性物质的 BET 表面积为 0.1mg/m<sup>2</sup>-100mg/m<sup>2</sup>, 较好的是 0.5mg/m<sup>2</sup>-50mg/m<sup>2</sup>, 更好的是 1mg/m<sup>2</sup>-20mg/m<sup>2</sup>, 特别好的是 2mg/m<sup>2</sup>-10mg/m<sup>2</sup>。这时, 本发明的不饱和

磺内酯在电解液中的添加量根据电池中使用的负极活性物质与电解液的质量比及负极活性物质的 BET 表面积决定。

负极活性物质与电解液的质量比，负极的 BET 表面积可认为随电池而不同，因而最好不能将其于电解液中的添加量范围定得太死，但通常如上述，相对电解液总量以 0.0001 重量%-30 重量%为宜，更好的是 0.001 重量%-10 重量%，更好的是 0.1 重量%-7 重量%，特别好的是 0.2 重量%-5 重量%。

以下说明非水溶剂。本发明使用的非水溶剂可适当选择，但特别好的是由环状的非质子性溶剂和/或链状的非质子溶剂组成。

作为环状的非质子性溶剂可列举碳酸亚乙酯之类的环状碳酸酯， $\gamma$ -丁内酯之类的环状羧酸酯，环丁砜之类的环状砜，二氧杂戊环之类的环状醚类；作为链状的非质子性的溶剂可列举碳酸二甲酯之类的链状碳酸酯，丙酸甲酯之类的链状羧酸酯，乙二醇二甲醚之类的链状醚，磷酸三甲酯之类的链状磷酸酯。

这些非质子性溶剂既可以单独使用，也可以将几种混合使用。

当特别要提高电池的负荷特性，低温特性时，希望能将非水溶剂和环状的非质子性溶剂及链状的非质子性溶剂组合使用。再有，从电解液的电化学的稳定性出发，最好在环状非质子性溶剂中使用环状碳酸酯，在链状非质子性溶剂中使用链状碳酸酯。

另外，即使利用环状羧酸酯同环状碳酸酯和/或链状碳酸酯的组合，可提高有关电池充放电特性的电解液的导电率。

作为环状碳酸酯的具体例子可列举碳酸亚乙酯，碳酸亚丙酯，1, 2-碳酸亚丁酯，2, 3-碳酸亚丁酯，1, 2-戊烯碳酸酯，2, 3-戊烯碳酸酯等。尤其是，最好使用介电常数高的碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯。在负极活性物质使用石墨的电池中使用碳酸亚乙酯尤其好。另外，这些环状碳酸酯可两种以上混合使用。

作为链状碳酸酯的具体例子，可列举碳酸二甲酯，碳酸甲基乙基酯，碳酸二乙酯，碳酸甲基丙基酯，碳酸甲基异丙基酯，碳酸二丙酯，碳酸甲基丁基酯，碳酸二丁酯，碳酸乙基丙基酯，碳酸甲基三氟乙基酯等。

尤其是最好使用粘度低的碳酸二甲酯，碳酸甲基乙基酯。这些链状碳酸酯可以两种以上混合使用。

作为环状羧酸酯，具体的可列举  $\gamma$ -丁内酯， $\gamma$ -戊内酯， $\delta$ -戊内酯，或者甲基  $\gamma$ -丁内酯，乙基  $\gamma$ -戊内酯，乙基  $\delta$ -戊内酯等烷基取代体等。

作为环状碳酸酯和链状碳酸酯的组合的具体例子可列举，碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯，碳酸亚乙酯和碳酸甲基乙基酯，碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯，碳酸亚丙酯和碳酸二甲酯，碳酸亚丙酯和碳酸甲基乙基酯，碳酸亚丙酯和碳酸二乙酯，碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯和碳酸甲基乙基酯，碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯和碳酸二乙酯，碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯和碳酸二乙酯，碳酸亚乙酯和碳酸甲基乙基酯和碳酸二乙酯，碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯和碳酸甲基乙基酯，碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯和碳酸二甲酯和碳酸二乙酯，碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯和碳酸甲基乙基酯和碳酸二乙酯，碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯和碳酸二甲酯和碳酸甲基乙基酯和碳酸二乙酯等。

环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合比以重量比表示，环状碳酸酯：链状碳酸酯为 5：95-80：20，更好的是 10：90-70：30，尤其好的是 15：85-55：45。通过采用这样的比例，由于可抑制电解液粘度的上升，提高电解质的离解度，从而，可提高有关电池的充放电特性的电解液的导电率，同时还可提高电解质的溶解度。借此，由于可得到常温或低温下的导电性优异的电解液，从而可改善电池从常温到低温的负荷特性。

作为环状羧酸酯同环状碳酸酯和/或链状碳酸酯组合的具体例子可列举， $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚乙酯， $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯， $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚乙酯和碳酸甲基乙基酯， $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯， $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚丙酯， $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚丙酯和碳酸二甲酯， $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚丙酯和碳酸甲基乙基酯， $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚丙酯和碳酸二甲酯， $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯， $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯和碳酸二甲酯， $\gamma$ -

丁内酯和碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯和碳酸甲基乙基酯,  $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯和碳酸二甲酯和碳酸甲基乙基酯,  $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯和碳酸二乙酯,  $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚乙酯和碳酸甲基乙基酯和碳酸二乙酯,  $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯和碳酸甲基乙基酯和碳酸二乙酯,  $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯和碳酸二甲酯和碳酸甲基乙基酯,  $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯和碳酸二甲酯和碳酸二乙酯,  $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯和碳酸甲基乙基酯和碳酸二乙酯,  $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯和碳酸二甲酯和碳酸甲基乙基酯和碳酸二乙酯,  $\gamma$ -丁内酯和环丁砜,  $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚乙酯和环丁砜,  $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚丙酯和环丁砜,  $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯和环丁砜,  $\gamma$ -丁内酯和环丁砜和碳酸二甲酯等。

环状羧酸酯在非水溶剂中的混合比以重量比表示,一般为 100-10%, , 更好的是 90-20%, 尤其好的是 80-30%。通过采用这样的比例,可提高有关电池的充放电特性的电解液的导电率。

为了提高电池的安全性，当着眼于提高溶剂的闪点时，作为非水溶剂，最好使用环状的非质子性溶剂。环状非质子性溶剂既可以单独使用，也可以几种混合使用。另外，虽可将环状非质子溶剂和链状非质子性溶剂混合使用，但将链状非质子溶剂混合使用时，链状非质子性溶剂的混合量相对于非水溶剂总量最好为小于 20 重量%。

$\gamma$ -丁内酯之类的环状羧酸酯的蒸气压低, 粘度低但介电常数高。因此, 可以在不降低电解液的闪点和电解质的离解度的情况下降低电解液的粘度。因此, 可以在不提高电解液的易燃性的情况下, 提高作为有关电池的放电特性指标的电解液的导电率。由于具有这些特征, 当着眼于提高溶剂的闪点时, 作为上述环状的非质子性溶剂最好使用环状羧酸酯。

当着眼于提高溶剂的闪点时，最好使用的非水溶剂虽可单独使用环状羧酸酯，但最好使用环状羧酸酯和它的环状的非质子性溶剂的较佳混合物。

作为环状羧酸酯和它的环状的非质子性溶剂的混合物的较佳组合

的例子可列举  $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚乙酯,  $\gamma$ -丁内酯碳酸亚丙酯,  $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯,  $\gamma$ -丁内酯和碳酸亚乙酯和环丁砜。

为了提高电池的安全性, 当着眼于提高溶剂的闪点时, 作为使用环状的非质子性溶剂时的, 其它的较好的具体例子可列举, 由碳酸亚乙酯, 碳酸亚丙酯, 环丁砜, N-甲基噁唑烷酮 (メチルオキサゾリジノン) 中选择的一种或两种以上的混合物。作为混合物的具体组合, 可列举碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯, 碳酸亚乙酯和环丁砜, 碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯和环丁砜, 碳酸亚乙酯和 N-甲基噁唑烷酮等。

为了提高电池的安全性, 当着眼于提高溶剂的闪点时, 作为可混合使用的链状的非质子性溶剂, 可列举链状碳酸酯, 链状羧酸酯, 链状磷酸酯, 尤其是最好使用碳酸二甲酯, 碳酸二乙酯, 碳酸二丙酯, 碳酸二丁酯, 碳酸二戊酯, 碳酸甲基乙基酯, 碳酸甲基丙基酯, 碳酸甲基丁基酯, 碳酸甲基戊基酯等。

在本发明的非水电解液中, 作为非水溶性, 可以含有除上述而外的其它溶剂。作为其它溶剂, 具体的可列举二甲基甲酰胺等酰胺, 甲基-N, N-二甲基氨基甲酸酯等链状氨基甲酸酯, N-甲基吡咯烷酮等环状酰胺, N, N-二甲基咪唑啉酮 (ジメチルイミタゾリジノン) 等环状脲, 硼酸三甲酯, 硼酸三乙酯, 硼酸三丁酯, 硼酸三辛酯, 硼酸三甲基甲硅烷基酯等含硼化合物, 及用下述一般式表示的聚乙二醇衍生物等。 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_a\text{H}$ ,  $\text{HO}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_b\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_c\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_d\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_e\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_f\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{PhO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_g\{\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_h\text{CH}_3$  (Ph 为苯基  $\text{CH}_3\text{O}\{\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}\}_i\text{CO}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\}_j\text{OCH}_3$ , (在以上式中,  $a\sim f$  为 5~250 的整数,  $g\sim j$  为 2~249 的整数,  $5\leq g+h\leq 250$ ,  $5\leq i+j\leq 250$ )。

以下, 说明其它的添加剂。

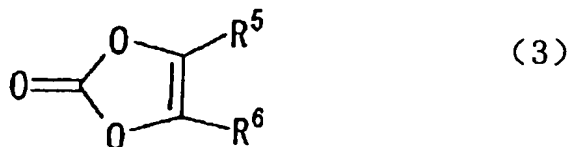
在本发明中, 除了本发明的不饱和磺内酯外, 通过同时含有其它的添加剂, 可赋予电解液更优良的特性。

作为本发明可以添加的其它添加剂, 当选择即使单独使用也具有抑



制负极上进行电分解作用的物质，从而可进一步抑制负极上的电分解，从而进一步减小电池本身的放电作用。其结果，可以得到明显的效果，即，使得电池的负荷特性、高温保存特性，循环特性等性能大大提高。

作为具有这样抑制负极上的电分解作用的化合物可列举用下述一般式 (3) 表示的碳酸亚乙烯酯衍生物。



(其中，R5，R6 为氢原子，甲基，乙基或丙基)。

马来酸酐，降冰片烯二酸酐，二甘醇酸，乙炔基邻苯二甲酸酐，乙烯基邻苯二甲酸酐，磺基苯甲酸酐等羧酸酐类；苯二磺酸酐，二苯磺酸酐，苯磺酸甲酯，o-，m-，p-苯二磺酸二甲酯，o-，m-，p-苯二磺酸二钾盐等苯磺酸类；1，3-丙烷磺内酯，1，4-丁烷磺内酯等由饱和烃置换基组成的磺内酯等。这些化合物中，最好使用以一般式 (3) 表示的碳酸亚乙烯酯的衍生物。

作为用一般式 (3) 表示的碳酸亚乙烯酯衍生物，具体的可列举碳酸亚乙烯酯，甲基碳酸亚乙烯酯，乙基碳酸亚乙烯酯，丙基碳酸亚乙烯酯，二甲基碳酸亚乙烯酯，二乙基碳酸亚乙烯酯，二丙基碳酸亚乙烯酯等。其中最好是碳酸亚乙烯酯。

在电解液中同本发明的不饱和磺内酯一起含有上述其它的添加剂时，本发明的不饱和的磺内酯和其它添加剂的比例按重量比以 1: 100~100: 1 为宜，1: 20~20: 1 更好，尤其好的是 1: 10~20: 1。尤其是其它的添加剂是碳酸亚乙烯酯时，上述比例最好，作为最好的比例可列举 1: 5~20: 1。另外，当电解液中同本发明的不饱和磺内酯一起含有上述其它的添加剂时，其合计量相对于电解液的总量最好在 30 重量%以下。

以下，说明非水电解液。

本发明的非水电解液是含有本发明的不饱和磺内酯的非水电解液。更好的是由本发明的不饱和磺内酯和非水溶剂和电解质组成。作为所使

用的电解质,通常,只要是作为非水电解液用电解质使用的电解质无论哪种均可使用。

作为电解质的具体例子,可列举  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NAsF}_6$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_2\text{SiF}_6$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}$  ( $k=1-8$  的整数),  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_n(\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)})_{(6-n)}$  ( $n=1-5$ ,  $k=1-8$  的整数) 等的四烷基季铵盐,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}$  ( $k=1-8$  的整数),  $\text{LiPF}_n(\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)})_{(6-n)}$  ( $n=1-5$ ,  $k=1-8$  的整数) 等的锂盐。另外,也可以使用以下述一般式表示的锂盐。 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^7)(\text{SO}_2\text{R}^8)(\text{SO}_2\text{R}^9)$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OR}^{10})(\text{SO}_2\text{OR}^{11})$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^{12})(\text{SO}_2\text{OR}^{13})$  (此处,  $\text{R}^7-\text{R}^{13}$  是碳原子数为  $1-8$  的全氟烷基,相互可以相同,也可以不同)。这些锂盐既可以单独使用,也可以两种以上混合使用。

其中,尤其好的锂盐是  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)}$  ( $k=1-8$  的整数),  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)})_2$  ( $k=1-8$  的整数),  $\text{LiPF}_n(\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)})_{(6-n)}$  ( $n=1-5$ ,  $k=1-8$  的整数)。

在本发明的电解液中,作为非水溶剂并用  $\gamma$ -丁内酯等环状羧酸酯时,特别希望含有  $\text{LiPF}_6$ 。 $\text{LiPF}_6$  由于离解度高,可提高电解液的导电性,还有抑制负极上的电解液的还原分解反应的作用。

在本发明的电解液中,推荐单独使用  $\text{LiPF}_6$  或者  $\text{LiPF}_6$  和除此以外的锂盐的组合。作为除  $\text{LiPF}_6$  以外使用的电解质,通常,只要是作为非水电解液用电解质使用的无论哪种均可。具体的可列举上述锂盐的具体例子中的除  $\text{LiPF}_6$  以外的锂盐。

作为  $\text{LiPF}_6$  和其它锂盐的组合的具体例子可列举  $\text{LiPF}_6$  和  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$  和  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)})_2$  ( $k=1-8$  的整数),  $\text{LiPF}_6$  和  $\text{LiBF}_4$  和  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{(2k+1)})_2$  ( $k=1-8$  的整数) 等。

$\text{LiPF}_6$  占锂盐的比例为  $100-1$  重量%,更好的是  $100-10$  重量%,尤其好的是  $100-50$  重量%。

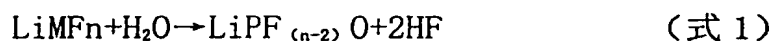
这样的电解质在非水电解液中所含的浓度为  $0.1-3$  摩尔/升,最好是  $0.5-2$  摩尔/升。

本发明的非水电解液虽然作为必须的构成成分最好含有本发明的不

饱和磺内酯和非水溶剂和电解质，但根据需要也可以添加上述其它的添加剂，其它的溶剂。

在本发明的电解液中，除了上述的其它添加剂外，还可以有氟化氢，水，氧，氮等存在。

当在添加剂中使用氟化氢时，往电解液中的添加方法可列举直接将氟化氢气体定量通入电解液中的方法。另外，当本发明中使用的锂盐是含有  $\text{LiPF}_6$  及  $\text{LiBF}_4$  等含氟的锂盐时，也可以利用下式（式 1）所示的水和电解质的反应，通过在电解液中添加水使其在电解液中产生氟化氢。



（但是，M 为 P，B 等，M 为 P 时  $n=6$ ，M 为 B 时  $n=4$ ）。

在电解液中添加水的方法既可以是在电解液中直接添加水，也可以使在电池的电极中一开始含有水，当将电解液注入电池中后，再由电极中向电解液中供给水。当通过将水添加到电解液中间接的在电解液中生成氟化氢时，由于从 1 分子水大致定量地生成 2 分子氟化氢，水的添加量可按氟化氢需要的添加浓度予以计算添加。具体的是添加氟化氢所需的添加量的 0.45 倍（重量比）的水。

利用电解质和水的反应产生氟化氢的化合物也可以使用除水以外的酸性强的质子性化合物。作为这样的化合物，具体的可列举甲醇，乙醇，乙二醇，丙二醇，醋酸，丙烯酸，马来酸，1,4-二羧基-2-丁烯等。作为氟化氢的添加量相对于电解液的总量为 0.0001—0.7 重量%，更好的是 0.001—0.3 重量%，还好的是 0.001—0.2 重量%，尤其好的是 0.001—0.1 重量%。

如上所述的本发明的非水电解液不仅是适用于锂二次电池用的非水电解液，也可以用于一次电池用的非水电解液，电化学电容器用的非水电解液，电双层电容器，铝电解电容器用的电解液。

以下，说明二次电池。

本发明的非水电解液二次电池基本上是由含有负极、正极和上述的非水电解液构成，通常，在负极和正极之间设置隔离层。

作为构成负极的负极活性物质可使用金属锂，含锂合金，同锂可合

金化的金属或合金，可吸收·脱吸锂离子的碳素材料，或者这些材料的混合物无论哪种均可使用。

作为可与锂合金化的金属或合金可列举硅、硅合金、锡、锡合金等。作为可吸收·脱吸锂离子的氧化物可列举氧化锡、氧化硅以及可吸收·脱吸锂离子的过渡金属氧化物等。其中以可吸收·脱吸锂离子的碳素材料最好。这样的碳素材料既可以是碳黑，活性碳，人造石墨，天然石墨之类的非晶质碳，也可以是纤维状，球状，马铃薯状，鳞片状中任何一种形态。

作为非晶质碳的具体例子可使用硬碳（ハードカーボン），焦碳，在1500℃以下烧成的中碳空心微粒（MCMB），沥青中间相碳纤维（MCF）等；作为石墨材料有天然石墨，人造石墨；而人造石墨可使用石墨化 MCMB，石墨化 MCF 等；另外，石墨材料还可使用含硼石墨材料，用金、铂、银、铜、锡等金属被覆的非晶质碳或者非晶质碳和石墨混合的材料。这些碳素材料既可以一种单独使用，也可以两种以上混合使用。

作为碳素材料，尤其是以用 X 射线分析测定的（002）面的面间距  $d$ （002）在 0.340 nm 以下的碳素材料为好，最好使用真密度在 1.7 克/厘米<sup>3</sup>以上的石墨或者具有与其近似性质的高结晶度的碳素材料。当使用这样的碳素材料时，可提高电池的能量密度。

作为构成正极的正极活性物质，可列举  $\text{FeS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  等过渡金属氧化物或过渡金属硫化物， $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$  等由锂和过渡金属构成的复合氧化物，聚苯胺，聚噻吩、聚吡咯、聚氮烯、聚乙炔、二巯基噻二唑/聚苯胺复合物等导电性高分子材料，氟化碳、活性碳等碳素材料等。它们之中，尤其好的是由锂和过渡金属构成的复合氧化物。正极活性物质既可以一种单独使用，也可以两种以上混合使用。通常，由于正极活性物质的导电性不足，因而与导电助剂一起使用来构成正极。作为导电助剂，可列举碳黑，非晶须晶、石墨等碳素材料。

隔离层是一种用于使正极和负极电绝缘但可让锂离子透过的膜，可列举多孔性膜及高分子电解质。作为多孔性膜宜于使用多微孔高分子薄

膜，其材质可列举聚烯烃，聚酰亚胺，聚氟化亚乙烯，聚酯等。尤其好的是多孔性聚烯烃膜，具体的可列举多孔性聚乙烯膜、多孔性聚丙烯膜、或多孔性的聚乙烯膜和聚丙烯膜的多层膜。也可以在多孔性聚烯烃膜上再涂覆其它热稳定性优良的树脂。

作为高分子电解质可列举溶解了锂盐的高分子及用电解液膨润的高分子等。本发明的电解液以使高子膨润得到高分子电解质为目的而可以使用它。

这样的非水电解液二次电池可以做成圆筒形、硬币型、方形、薄膜型及其它任何形状。但是，电池的基本构造是相同的而不取决于形状，其形状可根据目的进行设计变更。下面，虽对圆筒形和硬币型电池的构造进行说明，但构成各种电池的负极活性物质，正极活性物质及隔离层均可使用上述材料。

例如，在圆筒形非水电解液二次电池的情况下，将铜箔等的负极集电体上涂覆了负极活性物质构成的负极和铝箔等的正极集电体上涂覆了正极活性物质构成的正极，中间夹上注入了非水电解液的隔离层卷绕在一起，在将绝缘板放置在卷绕体的上下端的状态下装入电池壳中。

另外，本发明的非水电解液二次电池也可适用于硬币型非水电解液二次电池。在硬币型电池中，将圆盘状负极，注入了非水电解液的隔离层、圆盘状正极，根据需要还有不锈钢或铝等衬板，以如上顺序叠层的状态装入硬币型电池壳中。

#### 具体实施方式

以下通过实施例更具体的说明本发明，但是本发明不受这些实施例的任何限制。

#### 实施例 1-6 及参考例 1

首先，说明硬币型电池的制作。

非水电解液按如下方法配制。将碳酸亚乙酯（EC）和碳酸甲基乙基酯（MEC）按重量比 EC: MEC=4: 5 的比例混合，接着将作为电解质的  $\text{LiPF}_6$  溶解在非水溶剂中而配制非水电解液，使其电解质浓度为 1.0 摩尔/升。随后，相对于该非水溶剂，作为添加剂分别添加 1, 3-丙烯磺内酯 0.5

重量% (实施例 1), 1.0 重量% (实施例 2), 1.5 重量% (实施例 3), 2.0 重量% (实施例 4), 2.5 重量% (实施例 5), 3.0 重量% (实施例 6), 得到本发明的非水电解液。另外, 将省略添加剂的添加的情况作为参考例 1 (空白样)。

负极按如下方法制作。将天然石墨 (中越黑铅制 LF-18A 型) 87 重量分和粘结剂聚氟化亚乙烯 (PVDF) 13 重量分混合, 分散在溶剂 N-甲基吡咯烷酮中, 配制成天然石墨胶浆剂。随后, 将该负极胶浆剂涂覆在厚度为  $18\mu\text{m}$  的带状铜箔制的负极集电体上, 使其干燥。

将其压制成型, 冲切成 14mm 的圆盘状, 得到硬币状天然石墨电极。该天然石墨电极的厚度为  $110\mu\text{m}$ , 重量为每直径 14mm 的圆面积 20mg。

Li 电极按如下方法制作。将  $\text{LiCoO}_2$  (本庄 FMC エナジーシステムズ (株) 制 HLC-21) 90 重量分和导电剂石墨 6 重量分和乙炔黑 1 重量分及粘结剂聚氟化亚乙烯 3 重量分混合, 分散在溶剂 N-甲基吡咯烷酮中, 配制  $\text{LiCoO}_2$  的胶浆剂。将该  $\text{LiCoO}_2$  胶浆剂涂覆在厚度为  $20\mu\text{m}$  的铝箔上, 使其干燥。

将其压制成型, 冲切成 13.5mm 的圆盘状, 得到硬币状的  $\text{LiCoO}_2$  电极。该  $\text{LiCoO}_2$  电极的厚度为  $90\mu\text{m}$ , 重为每直径 13.5mm 的圆面积 40mg。

电池按如下方法制作。将直径 14mm 的天然石墨电极, 直径 13.5mm 的  $\text{LiCoO}_2$  电极, 厚度  $2\mu\text{m}$ 、直径 16mm 的由多微孔聚丙烯膜隔离层, 按天然石墨电极, 隔离层、 $\text{LiCoO}_2$  电极的顺序叠层地装在不锈钢制的尺寸为 2032 型的电池壳中。其后, 将按前述配制的非水电解液 0.3ml 注入到隔离层中, 再装上铝板 (厚度 1.2mm, 直径 16mm) 和弹簧。最后, 通过加上聚丙烯制的气密垫片并将电池壳盖挤压紧而保持电池内的气密性, 制作成直径 20mm, 高度 3.2mm 的硬币型电池。下面, 对电池特性进行评价。尤其是高温保存特性的评价。

使用如上所述制作的硬币型电池, 将该电池在 0.3mA 恒电流、4.2V 恒电压条件下充电直到 4.2V 恒电压下时的电流值达到 0.05mA, 其后, 在 1mA 恒电流, 3.0V 恒电压条件下放电直到 3.0V 恒电压时的电流值达到 0.05mA。随后, 将该电池在 1mA 恒电流、3.85V 恒电压条件下充电直到

3. 85V 恒电压时的电流值达到 0.05mA。

其后, 将该电池在 45℃ 的恒温槽中保存 7 天 (进行“老化”)。

老化后, 在 1mA 恒电流·恒电压条件下, 将恒定压时的电流值为 0.05mA 作为终止条件, 测定在 4.2V—3.0V 进行一次充放电的放电容量 (称为“低负载放电容量”)。这时, 根据放电开始 2 分钟后电池电压的变化求得电池的阻抗 (称为“老化后的阻抗”)。

随后, 在同样的条件下在 4.2V 充电后, 以 10mA 恒电流放电, 测定在电池电压达到 3.0V 时刻终止放电的条件下进行放电的放电容量 (称为“高负载放电容量”)。在实施例 20—22 及参考例 3 中, 将恒电流放电的电流以 5mA 代替 10mA 进行测定。而且, 求得这时的高负载放电容量相对于低负载放电容量的比率, 并将该比率作为“老化后的负荷特性指标”。

测定将该电池一次在 3.0V 放电后, 再次在 4.2V 充电时的容量 (称为“充电容量”) 后, 在 60℃ 保存 4 天 (称为“高温保存”)。

高温保存后测定放电到 3.0V 时的容量 (称为“残存容量”)。另外, 以同老化时相同的方法测定“低负载放电容量”和“高负载放电容量”, 并求得“高温保存后的负荷特性指标”。而且, 测定与“老化后的阻抗”相当的“高温保存后的阻抗”。

通过以下的指标分析以上实施例的结果。

将“高温保存后的负荷特性指标”对“老化后的负荷特性指标”的比率称为“负荷特性变化率”。即,

负荷特性变化率 = (“高温保存后的负荷特性指标” / “老化后的负荷特性指标”) × 100 (%)

将“高温保存后的阻抗”对“老化后的阻抗”的比率称为“阻抗变化率”。即,

阻抗变化率 = (“高温保存后的阻抗” / “高温保存前 (老化后) 的阻抗”) × 100 (%)

另外, 电池的自放电性, 即, 作为表示电解液的电分解性的指标, 是求老化后高温保存前的充电容量和高温保存后的残存容量之差值 (充电容量—残存容量)。将电解液的差值对未添加添加剂时的电解液 (参考

例 1, 空白样) 的差值的比率称为“自放电比”。即,

自放电比 = { (电解液的充电容量 - 残存容量) / (空白样的充电容量 - 空白样的残存容量) } × 100 (%)

将评价的电池特性的测定结果示于表 1。

比较例 1-13

除了以同表 1 的添加量添加表 1 所示的添加剂以代替实施例 1 中于非水电解液配制中作为添加剂添加的 0.5 重量%的 1, 3-丙烯磺内酯外, 其余采用同实施例 1 相同的方法, 制作硬币型电池, 测定其电池特性。结果示于表 1。

表 1

NO	添加剂	添加量 重量%	负荷特性 变化率%	阻抗变 化率%	自放 电比%
参考例 1	1,3-丙烯磺内酯	-	60	145	100
实施例 1	1,3-丙烯磺内酯	0.5	80	100	88
实施例 2	1,3-丙烯磺内酯	1.0	95	105	79
实施例 3	1,3-丙烯磺内酯	1.5	100	100	60
实施例 4	1,3-丙烯磺内酯	2.0	100	105	56
实施例 5	1,3-丙烯磺内酯	2.5	100	105	51
实施例 6	1,3-丙烯磺内酯	3.0	95	105	47
比较例 1	环丁砜	1.0	80	115	100
比较例 2	苯乙烯砜	1.0	95	115	114
比较例 3	p-甲苯磺酸酐丙酯	1.0	75	110	129
比较例 4	1,4-一二恶烯	1.0	20	140	157
比较例 5	甲基丙烯酸乙酯	2.0	80	125	119
比较例 6	酯酸乙酯	0.5	52	130	110
比较例 7	乙炔基二羧酸二甲酯	1.0	70	120	180
比较例 8	5-甲氧基巴豆内酯	2	85	115	141
比较例 9	碳酸二丙烯酯	1.0	68	110	126
比较例 10	乙烯基碳酸亚乙酯	1.0	50	120	134
比较例 11	1, 4-二乙炔基苯	1.0	60	230	131
比较例 12	1, 3-丙烯磺内酯	1.0	65	130	87
比较例 13	1, 3-丙烯磺内酯	1.0	70	125	96

根据以上的结果可以看到, 与比较例相比, 添加本发明的 1, 3-丙烯磺内酯的电解液对抑制自放电比, 负荷特性和阻抗的劣化都具有优良的效果。



### 实施例 7-15

除了添加碳酸亚乙烯酯并以表 2 所示的添加量添加各添加剂以代替实施例 1 中于非水电解液的配制中作为添加剂的 1,3-丙烯磺内酯外,其余采用同实施例 1 相同的方法,制作硬币型电池,测定其电池特性。结果示于表 2。

表 2

NO	添加剂 重量%		负荷特性 变化率%	阻抗变 化率%	自放 电比%
	1,3-丙烯磺内酯	碳酸亚乙烯酯			
实施例 7	0.5	0.5	85	110	59
实施例 8	0.8	0.8	85	105	77
实施例 9	0.2	1.3	85	140	56
实施例 10	0.5	1.0	95	115	52
实施例 11	1.0	0.5	100	105	51
实施例 12	1.3	0.2	105	105	58
实施例 13	1.5	1.0	100	105	46
实施例 14	2	0.5	105	100	48
实施例 15	2.3	0.2	95	95	48

根据以上结果可以看到,虽然单独使用本发明的 1,3-丙烯磺内酯显示出优良的作用,但当与碳酸亚乙烯酯并用时,同往电解液中的添加量相同的情况进行比较,可使自放电比降低,并可使抑制负荷特性和阻抗和劣化的效果维持在较高水平。

### 参考例 2

制作叠层电池,测定高温保存试验中电池内的气体发生量。

叠层电池的制作如下。

作为非水电解液使用上述参考例 1 中配制的非水电解液。

负极按如下方法制作,将天然石墨(中越黑铅制 LF-18A 型)87 重量分和粘结剂聚氟化亚乙烯(PVDF)13 重量分混合,分散在溶剂 N-甲基

吡咯烷酮中，配制成天然石墨胶浆剂。随后，将该负极胶浆剂涂覆在厚度为  $18\mu\text{m}$  的带状铜制的负极集电体上，使其干燥。该天然石墨电极的厚度为  $110\mu\text{m}$ 。将其冲切成  $85\text{mm}\times 50\text{mm}$  并装上铜制引线。

$\text{LiCoO}_2$  电极按如下方法制作。将  $\text{LiCoO}_2$ （本本荘 FMC エナジーシステムズ（株）制 HLC—21）90 重量分和导电剂石墨 6 重量分和乙炔黑 1 重量分及粘结剂聚氟化亚乙烯 3 重量分混合，分散在溶剂 N—甲基吡咯烷酮中，配制  $\text{LiCoO}_2$  的胶浆剂。将该  $\text{LiCoO}_2$  胶浆剂涂覆在厚度为  $20\mu\text{m}$  的铝箔上，使其干燥。将其冲切成  $76\text{mm}\times 46\text{mm}$  并装上铜制引线。

叠层电池按如下方法制作。将直径  $85\text{mm}\times 50\text{mm}$  的天然石墨电极、尺寸  $76\text{mm}\times 46\text{mm}$  的  $\text{LiCoO}_2$  电极经由宽度为  $55\text{mm}$ ，长度为  $110\text{mm}$  的多微孔聚丙烯膜制成的隔离层对向设置而成电极组。将该电极组装在用铝叠层膜（昭和ラミネート社制）制作的筒状袋中使其正极、负极的两引线由一边的开口部引出。首先，将引线的引出端通过热熔接连接。

随后，将用上述方法配制的非水电解液  $1.4\text{ml}$  注入电极组中使其浸渍后，将余下的开放部热熔接从而将电极组密封在袋中，而制得叠层电池。

下面，说明测定叠层电池在高温保存中气体的发生量。

使用如上所述制作的叠层电池，在  $10\text{mA}$  恒定流、 $4.2\text{V}$  恒电压条件下该将电池充电直到  $4.2\text{V}$  恒定压时的电流值达到  $0.05\text{mA}$ ，其后，以  $10\text{mA}$  恒电流进行放电，终止放电的条件是电池电压达到  $3.0\text{V}$  的时刻。随后，在  $10\text{mA}$  恒电流、 $3.85\text{V}$  恒电压条件下对该电池充电直到  $3.85\text{V}$  恒电压时的电流值达到  $0.05\text{mA}$ 。

其后，将该电池在  $45^\circ\text{C}$  的恒温槽中进行 7 天老化。

老化后，以  $10\text{mA}$  恒电流进行放电，终止放电的条件是电池电压达到  $3.0\text{V}$  的时刻。随后，在  $10\text{mA}$  恒电流、 $4.2\text{V}$  恒电压条件下对该电池进行充电直到  $4.2\text{V}$  恒定压时的电流值达到  $0.05\text{mA}$ 。将该电池在  $85^\circ\text{C}$  高温保存 3 天。

测定叠层电池在刚制作完后及高温保存后的电池的容积，将其差值作为气体发生量。结果示于表 3。

### 实施例 16

除了使用实施例 10 中配制的非水电解液作为非水电解液外，其余采用与参考例 2 相同的制作方法制作叠层电池，测定高温保存中的气体发生量。结果示于表 3。

### 实施例 17

除了使用实施例 1 中配制的非水电解液作为非水电解液外，其余采用与参考例 2 相同的方法，制作叠层电池，测定高温保存中的气体发生量。结果示于表 3。

### 实施例 18

除了使用实施例 11 中配制的非水电解液作为非水电解液外，其余采用与参考例 2 相同的方法，制作叠层电池，测定高温保存中的气体发生量。结果示于表 3。

### 实施例 19

除了使用实施例 3 中配制的非水电解液作为非水电解液外，其余采用与参考例 2 相同的制作方法制作叠层电池，测定高温保存中的气体发生量。结果示于表 3。

### 比较例 14

作为非水电解液，除了添加 1, 3-丙烷磺内酯 1.5 重量%以代替实施例 3 的非水电解液的配制中作为添加剂的 1, 3-丙烯磺丙酯 1.5 重量%外使用与其同样配制的非水电解液，其余采用同参考例 2 同样的方法制作叠层电池，测定高温保存中的气体发生量。结果示于表 3。

表 3

NO	添加量 (重量%)			气体发生 量 ml
	1,3-丙烯磺内酯	碳酸亚乙烯酯	1,3-丙烷磺内酯	
参考例 2	-	-	-	0.80
实施例 16	0.5	1.0	-	0.56
实施例 17	0.5	-	-	0.62
实施例 18	1.0	0.5	-	0.34
实施例 19	1.5	-	-	0.21
比较例 14	-	-	1.5	0.34

### 实施例 20-22

除了将实施例 1 中配制非水电解液的方法采用如下方法制得非水电解液外，其余采用同实施例 1 相同的方法制作硬币型电池，测定其电池特性。即，作为非水溶剂将碳酸亚乙酯（EC）和  $\gamma$ -丁内酯（ $\gamma$ -BL）和碳酸二丁酯（DBC）按 EC:  $\gamma$ -BL: DBC=30: 65: 5（重量比）混合，其次作为电解质采用  $\text{C}_4\text{PF}_6$  而配制非水电解液并使电解质浓度为 1 摩尔/升，再其次作为添加剂相对于非水溶剂各自添加 1, 3-丙烯磺内酯 1 重量%（实施例 20），1, 3-丙烯磺内酯 2 重量%（实施例 21），1, 3-丙烯磺内酯 2 重量%和碳酸亚乙烯酯 2 重量%的混合物（实施例 22）。另外，将省略了添加添加剂的情况作为参考例 3。结果示于表 4。

表 4

NO	添加剂 (添加量 重量%)	负荷特性 变化率%	阻抗变 化率%	自放电 比%
参考例 3	-	18	350	100
实施例 20	1,3-丙烯磺内酯(1)	58	150	115
实施例 21	1,3-丙烯磺内酯(2)	77	145	65
实施例 22	1,3-丙烯磺内酯(2) +碳酸亚乙烯酯(2)	70	140	55

由于使用添加本发明的不饱和磺内酯的电解液，可以得到自放电比小，大幅度地抑制负荷特性，阻抗劣化的、而且电池内的气体发生量大降低的非水电解液二次电池。

另外，利用本发明的具有特殊组成的非水溶剂，可以得到低温特性、负荷特性优良的非水电解液二次电池。